

# **NONCROSSLINKABLE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOSITION AND ITS MANUFACTURING METHOD AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET**

**Publication number:** JP2001288442 (A)  
**Publication date:** 2001-10-16  
**Inventor(s):** YAMAMOTO MICHIHARU; MOROISHI YUTAKA; NAKANO FUMIKO; DOI TOMOKO  
 +  
**Applicant(s):** NITTO DENKO CORP +  
**Classification:**  
 - **International:** C09J7/02; C08F4/06; C08F4/40; C08F297/06; C09J153/00; C09J7/02; C08F4/00;  
 C08F297/00; C09J153/00; (IPC1-7): C09J153/00; C08F4/06; C08F4/40;  
 C08F297/06; C09J7/02  
 - **European:**  
**Application number:** JP20000201839 20000704  
**Priority number(s):** JP20000201839 20000704; JP2000032604 20000203

## **Abstract of JP 2001288442 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a noncrosslinkable pressure-sensitive adhesive composition having a block copolymer of a styrenic polymer component with an acrylic polymer component as the chief material component which exhibits good adhesion properties at room temperature and is also easy to vary the pressure-sensitive adhesive composition. **SOLUTION:** A styrenic monomer and an acrylic monomer are subjected to living polymerization in an appropriate monomer order in the presence of a transition metal and its ligand with the use of a polymerization initiator to obtain an A-B-A block copolymer composed of a styrenic polymer block A and an acrylic polymer block B and having a difference in solubility parameter between the homopolymer of the styrenic monomer and that of the acrylic monomer of  $\geq 1.0$  MPa<sup>1/2</sup> and a glass transition temperature of the latter homopolymer of  $< 30$  deg.C, and this A-B-A block copolymer as such without effecting crosslinking treatment is used as the chief material component of a pressure-sensitive adhesive.

\*\*\*\*\*  
 Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-288442

(P2001-288442A)

(43)公開日 平成13年10月16日(2001.10.16)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページコード <sup>8</sup> (参考)
C 0 9 J 153/00		C 0 9 J 153/00	4 J 0 0 4
C 0 8 F 4/06		C 0 8 F 4/06	4 J 0 1 5
4/40		4/40	4 J 0 2 6
297/06		297/06	4 J 0 4 0
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願2000-201839(P2000-201839)

(22)出願日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(31)優先権主張番号 特願2000-32804(P2000-32804)

(32)優先日 平成12年2月3日(2000.2.3)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 00003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 山本 道治

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(72)発明者 諸石 裕

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

(74)代理人 100079153

弁理士 株▲ぎ▼心 邦夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非架橋型粘着剤組成物およびその製造方法と粘着シート

(57)【要約】

【課題】 室温で良好な粘着特性を示し、かつ粘着剤組成のバリエーション化が容易である、スチレン系ポリマー成分とアクリル系ポリマー成分とのブロック共重合体を主剤成分とした非架橋型粘着剤組成物を提供する。

【解決手段】 スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合することにより、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B-A型ブロック共重合体であつて、かつスチレン系モノマーの単独重合体の溶解度パラメータとアクリル系モノマーの単独重合体の溶解度パラメータとの差が1.0 MP a<sup>1/2</sup> 以上であり、上記後者の単独重合体のガラス転移温度が-30℃以下である上記A-B-A型ブロック共重合体を生じ、これを架橋処理しないでそのまま粘着剤の主剤成分として使用する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B-A型ブロック共重合体を含有することを特徴とする非架橋型粘着剤組成物。

【請求項2】 スチレン系ポリマーブロックAがブロック共重合体全体の60重量%を超えない範囲である請求項1に記載の非架橋型粘着剤組成物。

【請求項3】 スチレン系ポリマーブロックAを構成するスチレン系モノマーの単体重合体の溶解度パラメータとアクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーの単体重合体の溶解度パラメータとの差が1.0 MPa<sup>1/2</sup>以上であり、上記後者の単体重合体のガラス転移温度が-30℃以下である請求項1または請求項2に記載の非架橋型粘着剤組成物。

【請求項4】 アクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーがイソオクタルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、1-ノニルアクリレートの中から選ばれた少なくとも1種を主モノマーとする請求項1～3のいずれかに記載の非架橋型粘着剤組成物。

【請求項5】 スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合することにより、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B-A型ブロック共重合体を生成することを特徴とする非架橋型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項6】 遷移金属と配位子の組み合わせがC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>I-ビビジン錯体である請求項5に記載の非架橋型粘着剤組成物の製造方法。

【請求項7】 支持体上に請求項1～4のいずれかに記載の非架橋型粘着剤組成物からなる層を設けたことを特徴とする粘着シート。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B-A型ブロック共重合体を含有する非架橋型粘着剤組成物とその製造方法に関し、また上記の非架橋型粘着剤組成物をシート状やテープ状の形態とした粘着シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、包装用粘着テープ、塗装用マスキング用粘着テープ、生理用品用粘着テープ、紙オムツ固定用粘着テープおよび粘着ラベルなど、圧着する程度で簡単に接着することが要求される用途に対して、溶剤型、エマルジョン型、ホットメルト型などの粘着剤が用いられている。

【0003】溶剤型の粘着剤としては、アクリル系やポ

ム系などが知られているが、近年、乾燥効率や省エネルギー性および作業環境の面から、溶剤の使用量をできるだけ削減することが要望されている。この要望に対して、ポリマー重合時の溶剤の使用量を少なくすると、発生する重合熱の制御の点から、安全性に問題があつた。また、エマルジョン型の粘着剤では、ポリマー粒子が水中に分散しているため、粘着剤層の形成に際して、最終的に水分を除去する必要があり、乾燥効率や省エネルギー性の理由で、やはり問題があつた。

【0004】ホットメルト型の粘着剤は、溶剤型やエマルジョン型の粘着剤に比べて、安全性や経済性などの面ですぐれており、たとえば、SIS（スチレン-イソブレン-スチレン）系ブロック共重合体、SBS（スチレン-ブタジエン-スチレン）系ブロック共重合体、SEBS（スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン）系ブロック共重合体などを主成分としたものが知られている。これらのブロック共重合体を使用したものは、スチレン部分がブロック的に導入されていることにより、架橋処理しなくとも、室温においても良好な粘着特性を発揮するため、ホットメルト型粘着剤として、幅広く使用されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来のホットメルト型の粘着剤は、各ブロック共重合体の分子内に種々の官能基や側鎖を導入するのが容易でなく、粘着剤組成にバリエーションをもたせることができなかった。これに対して、アクリル系の粘着剤は、モノマーとして種々の官能基や側鎖を有するものを用いることで、粘着剤組成にバリエーションをもたせることができる。しかし、アクリル系ポリマーの合成に際し、スチレン系モノマーをランダムに共重合させることはできても、ブロック的に共重合させることは、ラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法のいずれの重合法でも、技術的な理由で、困難であり、このため、架橋処理を施さずに、室温において良好な粘着特性を得ることはできなかった。

【0006】本発明は、このような事情に照らし、スチレン系ポリマー成分とアクリル系ポリマー成分とのブロック共重合体を、無溶剤または少量の溶剤の存在下、安全性に問題を生じることなく容易に生成して、これを粘着剤に応用することにより、従来のエマルジョン型のような経済性の問題、つまり水分除去のための乾燥効率や省エネルギー性などの問題を起こさず、かつ架橋処理を施さずに、室温において良好な粘着特性を発揮させることができ、アクリル系ポリマー成分の導入に基づいた粘着剤組成のバリエーション化も容易である非架橋型粘着剤組成物とその製造方法および粘着シートを提供することを目的としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的

に対し、鋭意検討した結果、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを、特定の活性化剤および重合開始剤を用いて、リビングラジカル重合させる方法によると、従来では適当な合成法が知られていなかった、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B-A型ブロック共重合体を、無溶剤または少量の溶剤の存在下、重合熱の制御などの安全性の問題を生じることなく、容易に生成することができ、その際に、上記両ブロックのモノマー組成を適宜選択することで、このブロック共重合体をこれに架橋処理を施さずにそのまま粘着剤の主剤成分として使用して、粘着力と凝集力を満足する、すぐれた粘着特性を発揮させることができ、これにより従来のエマルション型のような経済性の問題を生じることがなく、またアクリル系モノマーの選択によつて粘着剤組成のバリエーション化も容易である非架橋型粘着剤組成物が得られることを知り、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B-A型ブロック共重合体を含有することと特徴とする非架橋型粘着剤組成物、とくに、上記スチレン系ポリマーブロックAがブロック共重合体全体の60重量%を超えない範囲である上記構成の非架橋型粘着剤組成物、また上記スチレン系ポリマーブロックAを構成するスチレン系モノマーの単独重合体の溶解度パラメータとアクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーの単独重合体の溶解度パラメータとの差が $1.0 \text{ MPa}^{1/2}$ 以上であり、上記後者の単独重合体のガラス転移温度が $-30^\circ\text{C}$ 以下である上記構成の非架橋型粘着剤組成物、さらに上記のアクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーがイソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソノニルアクリレートの中から選ばれた少なくとも1種を主モノマーとする上記構成の非架橋型粘着剤組成物に係るものである。

【0009】また、本発明は、上記構成の粘着剤組成物の製造方法として、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを、遷移金属とその配位子の存在下、重合開始剤を使用して、適宜のモノマー順にリビングラジカル重合することにより、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B-A型ブロック共重合体を生成することと特徴とする非架橋型粘着剤組成物の製造方法、とくに、上記の遷移金属と配位子の組み合わせが $\text{Cu}^{+1}$ -ビビリジン錯体である上記構成の非架橋型粘着剤組成物の製造方法に係るものである。さらに、本発明は、支持体上に上記構成の非架橋型粘着剤組成物からなる層を設けたことを特徴とする粘着シートに係るものである。なお、上記の粘着シートには、通常幅の広い粘着シートだけでなく、通常幅の狭い粘着テープも含まれるものである。

# 【0010】

【発明の実施の形態】リビングラジカル重合法に関しては、たとえば、(1) Pattenらによる報告、"Radical Polymerization Yielding Polymers with Mw/Mn  $\sim 1.05$  by Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization" Polymer Preprinted, pp 575-6, No37 (March 1996)、(2) Matyjaszewskiらによる報告、"Controlled/Living Radical Polymerization, Halogen Atom Transfer Radical Polymerization Promoted by a  $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$  Redox Process" Macromolecules 1995, 28, 7901-10 (October 15, 1995)、(3) 同著 PCT/US96/0330 2, International Publication No. W096/30421 (October 3, 1996)、(4) M. Sawamotoらの報告、"Ruthenium-mediated Living Radical polymerization of Methyl Methacrylate" Macromolecules, 1996, 29, 1070. などが知られている。

【0011】本発明者らは、このリビングラジカル重合法に着目し、活性化剤としてとくに遷移金属とその配位子を使用し、これらの存在下、重合開始剤を使用し、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとを適宜のモノマー順にリビングラジカル重合させると、従来では適当な合成法が知られていなかった、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B-A型ブロック共重合体を、容易に生成できることを見出した。

【0012】遷移金属としては、Cu、Ru、Fe、Rh、VまたはNiがあり、通常、これら金属のハロゲン化合物(塩化物、臭化物など)の中から、用いられる。また、配位子は、遷移金属を中心に配位して錯体を形成するものであつて、ビビリジン誘導体、メルカプタン誘導体、トリフルオレート誘導体などが好ましく用いられる。遷移金属とその配位子の組み合わせの中でも、 $\text{Cu}^{+1}$ -ビビリジン錯体が、重合の安定性や重合速度の面で、最も好ましい。

【0013】重合開始剤としては、 $\alpha$ -位にハロゲンを含有するエステル系またはスチレン系誘導体が好ましく、とくに2-プロモ(またはクロロ)プロピオン酸誘導体、塩化(または臭化)1-フエニル誘導体が好ましく用いられる。具体的には、臭素または塩素を分子内に1個だけ有する1官能基型として、2-プロモ(またはクロロ)プロピオン酸メチル、2-プロモ(またはクロロ)プロピオン酸エチル、2-プロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸メチル、2-プロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸エチル、塩化(または臭化)1-フエニルエチル、2-プロモ(またはクロロ)プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-プロモ(またはクロロ)プロピオン酸4-ヒドロキシブチル、2-プロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル、2-プロモ(またはクロロ)-2-メチルプロピオン酸4-ヒドロキシブチルなどが挙

げられる。また、臭素または塩素を分子内に2個有する2官能基型として、エチレンビス（2-ブロモ-2-メチルプロピオネート）などが挙げられる。

【0014】上記のリビングラジカル重合法において、重合開始剤として1官能基型のものを使用するときは、最初に、スチレン系モノマーを重合させてスチレン系ポリマーブロックAを生成し、つぎに、アクリル系モノマーを加えてこのモノマーの重合を続けてアクリル系ポリマーブロックBを生成し、最後に、再びスチレン系モノマーを加えてこのモノマーの重合を続けてスチレン系ポリマーブロックAを生成すると、A-B-A型ブロック共重合体を得られる。このような逐次的な重合を行う場合に、後のモノマーを加えるときは、前のモノマーの重合転化率が少なくとも60重量%を超えた時点、通常は80重量%以上、好ましくは90重量%以上となつた時点で、加えるようにするのが望ましい。

【0015】また、重合開始剤として2官能基型のものを使用するときは、最初に、アクリル系モノマーを重合させてアクリル系ポリマーブロックBを生成し、つぎに、スチレン系モノマーを加えてこのモノマーの重合を続けて、上記ポリマーブロックBの両側にスチレン系ポリマーブロックAを生成させると、A-B-A型ブロック共重合体を得られる。この方法は、前記した重合開始剤として1官能基型のものを使用する方法に比べ、2段階の重合で済むため、製造工程上、有利である。なお、この方法においても、後のモノマーであるスチレン系モノマーを加えるときは、前のモノマーであるアクリル系モノマーの重合転化率が少なくとも60重量%を超えた時点、通常は80重量%以上、好ましくは90重量%以上となつた時点で、加えるようにするのが望ましい。

【0016】このようなリビングラジカル重合において、重合開始剤としては、スチレン系モノマーおよびアクリル系モノマーからなる重合性モノマー全体に対して、通常0.01~1.0モル%、好ましくは0.1~2モル%の割合で用いられる。また、遷移金属の使用量は、ハロゲン化合物などの形態として、上記の重合開始剤1モルに対して、通常0.01~3モル%、好ましくは0.1~1モルの割合で用いられる。さらに、その配位子は、上記の遷移金属（ハロゲン化合物などの形態）1モルに対して、通常1~5モル、好ましくは2~3モルの割合で用いられる。重合開始剤と活性化剤とをこのような使用割合にすると、リビングラジカル重合の反応性、生成ポリマーの分子量などに好ましい結果が得られる。

【0017】このようなリビングラジカル重合は、無溶剤でも進行させることができる。すなわち、酢酸ブチル、トルエン、キシレンなどの溶剤の存在下で進行させてもよい。溶剤を用いる場合、重合速度の低下を防ぐため、重合終了後の溶剤濃度が50重量%以下となる少量の使用量とするのがよい。無溶剤または少量の溶剤量でも、重合熱の制御などに関する安全性の問題とはとくになく、むしろ

溶剤削減によつて経済性や環境対策などの面で好結果が得られる。また、重合条件としては、重合速度や触媒の失活の点より、70~130℃の重合温度で、最終的な分子量や重合温度にも依存するが、約1~100時間の重合時間とすればよい。

【0018】このようにして得られるA-B-A型ブロック共重合体は、スチレン系ポリマーブロックAが起点となりこれにアクリル系ポリマーブロックBとスチレン系ポリマーブロックAとが順次結合した構造をとるものであるが、この共重合体において、ふたつのスチレン系ポリマーブロックAの割合（両側の合計）としては、ブロック共重合体全体の60重量%を超えない範囲、好ましくは5~40重量%の範囲内であるのがよい。スチレン系ポリマーブロックAの割合があまりに多すぎると、粘着剤に要求される粘弾性特性に欠け、粘着剤用として固すぎるポリマーとなり、好ましくない。また、スチレン系ポリマーブロックAの割合があまりに少なすぎても、粘着剤に必要な凝集力に劣り、やはり好ましくない。

【0019】また、上記のA-B-A型ブロック共重合体は、スチレン系ポリマーブロックAの数平均分子量が3,000以上であるのがよく、これより低い分子量となると、後述するマイクロドメイン構造をとりにくくなり、粘着剤としてすぐれた凝集性を発現させにくい。また、ブロック共重合体全体の分子量としては、粘着特性や塗布性の点より、数平均分子量が通常5,000~500,000の範囲、好ましくは10,000~200,000の範囲にあるのがよい。なお、上記の両数平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法によるポリスチレン換算にて求められる値を意味するものである。

【0020】さらに、このようなA-B-A型ブロック共重合体は、スチレン系ポリマーブロックAを構成するスチレン系モノマーの単独重合体（ホモポリマーまたはコポリマー）の溶解度パラメータ〔SP値〕と、アクリル系ポリマーブロックBを構成するアクリル系モノマーの単独重合体（ホモポリマーまたはコポリマー）の溶解度パラメータ〔SP値〕との差が1.5MPa<sup>1/2</sup>以上、より好ましくは1.5MPa<sup>1/2</sup>以上であるのがよい。上記SP値の差の上限は、とくに限定されないが、通常は4.0MPa<sup>1/2</sup>以下であるのがよい。

【0021】ここで、スチレン系モノマーの単独重合体のSP値は、通常18.0~19.0MPa<sup>1/2</sup>であるため、アクリル系モノマーの単独重合体のSP値は、18.0MPa<sup>1/2</sup>以下であるのが望ましい。具体的には、スチレンの場合、そのホモポリマーのSP値は18.6MPa<sup>1/2</sup>であり、これと組み合わせるアクリル系モノマーとしてはそのホモポリマーまたはコポリマーのSP値が17.6MPa<sup>1/2</sup>以下であるのが望ましい。

体的に説明する。なお、実施例で用いたA-B-A型ブロック共重合体(1)～(7)、比較例で用いたランダム共重合体(8)およびA-B-A型ブロック共重合体(9)は、下記の製造例1～7および比較製造例1、2による、製造したものである。

【0031】なおまた、これらの各製造例において、製造原料としては大部分は市販の原料を使用した。重合開始剤には市販の重合開始剤である2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸エチル(以下、MPEという)のほか、下記の方法で合成した、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸2-ヒドロキシエチル(以下、2-H2MPNという)およびエチレンビス(2-ブロモ-2-メチルプロピオネート)(以下、EBMPという)を使用した。

【0032】＜2-H2MPNの合成＞過剰のエチレングリコール44ml(788ミリモル)、トリエチルアミン100ml(717ミリモル)およびビリジン20ml(200ミリモル)を反応容器に入れ、これにアセトン80mlおよび2-ブロモイソプロピルブロミド150g(652ミリモル)を発熱反応を抑えるため氷浴で冷却しながら、添加した。16時間反応後、析出物をろ去し、これに酢酸エチル1リットルと飽和食塩水500mlを加え、よく振とうした。しばらく静置したのち、上層の酢酸エチル層を希塩酸で2回、飽和食塩水500mlでも3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去したのち、酢酸エチルを減圧留去し、粗生成物を得た。このようにして得られた粗生成物を、蒸留法(87～90℃/0.25mmHg)で精製して、目的物である2-H2MPNを得た。この2-H2MPNの収率は、88g(64重量%)であった。

【0033】＜EBMPの合成＞無水エチレングリコール12ml(215ミリモル)およびビリジン10ml(100ミリモル)を反応容器に入れ、これにアセトン350mlおよび2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸ブロミド75g(326ミリモル)を発熱反応を抑えるため氷浴で冷却しながら、添加した。16時間反応後、析出物をろ去し、これに酢酸エチル1リットルと飽和食塩水500mlを加え、よく振とうした。しばらく静置したのち、上層の酢酸エチル層を希塩酸で2回、飽和食塩水500mlでも3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムを除去したのち、酢酸エチルを減圧留去し、粗生成物を得た。このようにして得られた粗生成物を、シリカゲルクロマトグラフィー法(展開溶剤:酢酸エチル/ヘキサン=1/1混合溶剤)

で精製して、目的物であるEBMPを得た。このEBMPの収率は、52g(67重量%)であった。

#### 【0034】製造例1

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセプタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン28.4g(274ミリモル)を加え、これに2,2'-ビビリジン1.3g(8.3ミリモル)を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅410mg(2.84ミリモル)を加えて、反応系を90℃に加熱し、重合開始剤として2-H2MPNを600mg(2.84ミリモル)加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、90℃で12時間重合した。重合率(加熱して揮発成分を除去したポリマー重量を揮発成分を除去する前の重合溶液そのままのポリマー重量で割った値;以下同じ)が90重量%以上であることを確認したのち、これに2-エチルヘキシルアクリレート122g(662ミリモル)をラバーセプタムから添加し、さらに110℃で20時間加熱した。重合率が再び90重量%以上であることを確認してから、重合系にスチレン28.4g(274ミリモル)をラバーセプタムから添加し、さらに90℃で20時間加熱した。このようにして得られた重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈して、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを留去し、減圧加熱(50℃)して、油状ポリマーであるA-B-A型ブロック共重合体(1)を製造した。

#### 【0035】製造例2～6

1段目のスチレンの仕込み量、2段目に添加するアクリル系モノマーの種類と量、3段目に添加するスチレンの量を、表1のように変更した以外は、製造例1と同様の手法により、油状ポリマーであるA-B-A型ブロック共重合体(2)～(6)を製造した。各重合に際し、重合開始剤としては、製造例2、4～6では、2-H2MPNを、製造例3ではMPEを、それぞれ製造例1と同量使用した。また、臭化銅の使用量は上記の重合開始剤と同モル量とし、2,2'-ビビリジンはその3倍モル量を使用した。なお、表1には、参考のために、製造例1で使用する1～3段目のモノマー量なども併記した。

【0036】表1において、「2EHA」は2-エチルヘキシルアクリレート、「IOA」はイソオクチルアクリレート、「INA」はイソノニルアクリレート、「BA」はn-ブチルアクリレートである。また、表1に記載される( )内の数値は、各原料成分のモル数(ミリモル)である。

#### 【0037】

表1

	1段目の スチレン (ミリモル)	2段目のアクリル系 モノマーの種類と量 (ミリモル)	3段目の スチレン (ミリモル)
製造例1	28.4 g (274)	2 EHA 122 g (662)	28.4 g (274)
製造例2	42.6 g (411)	2 EHA 171 g (927)	42.6 g (411)
製造例3	28.4 g (274)	2 EHA 122 g (662)	28.4 g (274)
製造例4	28.4 g (274)	1 OA 122 g (662)	28.4 g (274)
製造例5	28.4 g (274)	1 NA 122 g (616)	28.4 g (274)
製造例6	28.4 g (274)	2 EHA 92 g (497) BA 21 g (166)	28.4 g (274)

## 【0038】製造例7

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセパタムを備えた4つ口フラスコに、2-エチルヘキシルアクリレート76 g (410ミリモル)を加え、これに2,2'-ビビリジン1.64 g (10.5ミリモル)を加え、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅500 mg (3.48ミリモル)を加えて、反応系を100℃に加熱し、重合開始剤としてEBMPを627 mg (1.74ミリモル)加えて重合を開始し、溶剤を加えずに窒素気流下、100℃で12時間重合した。重合率が90重量%以上であることを確認したのち、これにスチレン36 g (346ミリモル)をラバーセパタム

から添加し、さらに20時間加熱した。このようにして得られた重合物を酢酸エチルで20重量%程度に希釈し、触媒をろ去した。最後に、酢酸エチルを留去し、減圧加熱(60℃)して、油状ポリマーであるA-B-A型ブロック共重合体(7)を製造した。

【0039】上記の製造例1~7で製造したA-B-A型ブロック共重合体(1)~(7)について、数平均分子量[Mn]、重量平均分子量[Mw]およびポリマー分散度[Mw/Mn]を測定した。結果は、表2に示されるとおりであった。分子量の測定は、本文中に記載したGPC法により、行ったものである。

## 【0040】

表2

	ブロック共重合体 の種類	Mn (×1,000)	Mw (×1,000)	Mw/Mn
製造例1	ブロック共重合体(1)	52.0	89.2	1.72
製造例2	ブロック共重合体(2)	63.1	101.2	1.60
製造例3	ブロック共重合体(3)	55.6	88.9	1.60
製造例4	ブロック共重合体(4)	52.7	77.3	1.47
製造例5	ブロック共重合体(5)	47.8	89.1	1.86
製造例6	ブロック共重合体(6)	50.3	90.1	1.79
製造例7	ブロック共重合体(7)	56.1	93.1	1.66

## 【0041】比較製造例1

メカニカルスターラ、窒素導入口、冷却管、ラバーセパタムを備えた4つ口フラスコに、スチレン36 g (346ミリモル)、2-エチルヘキシルアクリレート76 g (410ミリモル)、2-メルカプトエタノール0.3 g (3.84ミリモル)および酢酸エチル400 mlの混合物を投入し、これにアジソブチロニトリル0.5 gを加え、反応系を60℃で5時間加熱して、重合した。最後に、酢酸エチルを留去し、減圧加熱(60℃)して、油状ポリマーであるランダム共重合体(8)を製造

した。このランダム共重合体は、数平均分子量[Mn]が68.9×1,000、重量平均分子量[Mw]が132.3×1,000で、ポリマーの分散度[Mw/Mn]が1.92であった。

## 【0042】比較製造例2

2段目に添加するアクリル系モノマーを、n-ブチルアクリレート103 g (803ミリモル)に変更した以外は、製造例1と同様にして、油状ポリマーであるA-B-A型ブロック共重合体(9)を製造した。このブロック共重合体は、数平均分子量[Mn]が52.1×1,0

00、重量平均分子量〔Mw〕が88、6×1、000で、ポリマーの分散度〔Mw/Mn〕が1、70であつた。

【0043】なお、上記の製造例1、4～6で製造したA-B-A型ブロック共重合体(1)、(4)～(6)、比較製造例2で製造したA-B-A型ブロック共重合体(9)

について、スチレン系モノマーの単独重合体(つまり、ポリスチレン)とアクリル系モノマーの単独重合体(ホモポリマーまたはコポリマー)との間のSP値の差、および上記アクリル系モノマーの単独重合体のTgを、下記の表3に示した。

【0044】

表3

ブロック共重合体の種類	SP値の差 (MPa <sup>1/2</sup> )	アクリル系モノマーの単独 重合体のTg (°C)
ブロック共重合体(1)	1.5	-68
ブロック共重合体(4)	1.5	-66
ブロック共重合体(5)	1.7	-59
ブロック共重合体(6)	1.2	-64
ブロック共重合体(9)	0.6	-58

【0045】実施例1

A-B-A型ブロック共重合体(1) 4gを酢酸エチル2mlで希釈して、非架橋型粘着剤用組成物とし、これを、ギャツプ200μmのアプリケータにより、厚さが25μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(以下、PETフィルムという)の上に塗布し、120℃で5分間加熱乾燥して、上記ブロック共重合体(1)を含有する非架橋型粘着剤組成物層を形成して、粘着シートとした。

【0046】実施例2～7

A-B-A型ブロック共重合体(1)に代えて、A-B-A型ブロック共重合体(2)～(7)を同量使用した以外は、実施例1と同様にして、PETフィルム上にA-B-A型ブロック共重合体(2)～(7)を含有する非架橋型粘着剤組成物層を形成して、粘着シートとした。

【0047】比較例1、2

A-B-A型ブロック共重合体(1)に代えて、ランダム共重合体(8)またはA-B-A型ブロック共重合体(9)を同量使用した以外は、実施例1と同様にして、PETフィルム上にランダム共重合体(8)またはA-B-A型ブロック共重合体(9)を含有する非架橋型粘着剤組成物

層を形成して、粘着シートとした。

【0048】上記の実施例1～7および比較例1、2の各粘着シートについて、下記の方法により、粘着力および凝集力(クリープ)を測定した。これらの測定結果は、表4に示されるとおりであつた。

【0049】＜粘着力＞粘着シートを幅20mm、長さ80mmに切断し、これを幅40mm、長さ100mmのSUS-304板上に、重さ2kgのゴムローラを1往復させて圧着したのち、室温で30分間放置した。これを引張り試験機を用いて、25℃で、300mm/分の速度で引き剥がし(180°ピール)、その剥離に要する力を測定した。測定は2個のサンプルについて行い、その平均値を求めた。

【0050】＜凝集力＞粘着シートを幅10mm、長さ20mmの接着面積でベークライト板に貼り付け、40℃または60℃で500gの荷重をかけ、1時間あたりの落下(ずれ)距離を測定した。この距離が小さいほど凝集力が大きいことが一般に知られており、1mm以上の場合、粘着特性として実用的とはいえない。

【0051】



表 4

	ブロック共重合体 またはランダム共 重合体の種類	粘着力 (g/20mm幅)	凝集力 (mm/時間)	
			40℃	60℃
実施例 1	ブロック共重合体(1)	533	0.22	0.35
実施例 2	ブロック共重合体(2)	455	0.24	0.38
実施例 3	ブロック共重合体(3)	590	0.14	0.32
実施例 4	ブロック共重合体(4)	540	0.18	0.34
実施例 5	ブロック共重合体(5)	500	0.18	0.35
実施例 6	ブロック共重合体(6)	520	0.38	0.77
実施例 7	ブロック共重合体(7)	690	0.12	0.26
比較例 1	ランダム共重合体(8)	505	1mm以上	1mm以上
比較例 2	ブロック共重合体(9)	610	1mm以上	1mm以上

【0052】上記の表4から明らかなように、本発明の実施例1～7の各粘着シートは、いずれも、粘着力および凝集力の大きい、すぐれた粘着特性を示すが、比較例1、2の粘着シートは、凝集力に著しく劣っていることがわかる。

【0053】

【発明の効果】以上のように、本発明は、スチレン系ポリマーブロックAとアクリル系ポリマーブロックBとからなるA-B-A型ブロック共重合体を、リビングラジ

カル重合法により無溶剤または少量の溶剤を用いて生成し、これを架橋処理しないで、そのまま粘着剤の主剤成分としたことにより、安全性や経済性などの問題を生じることなく、粘着力と凝集力を満足する、すぐれた粘着特性を発揮し、またアクリル系モノマーの選択により粘着剤組成のバリエーション化も容易である非架橋型粘着剤組成物およびその製造方法と粘着シートを提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 中野 史子  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内  
(72)発明者 土井 知子  
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東  
電工株式会社内

Fターム(参考) 4J004 AA06 AB01 AB03 CA01 CA06  
CB01 CB02 CB04 CC02 FA08  
4J015 DA03  
4J026 HA06 HA25 HA32 HA34 HA48  
HB11 HB32 HB34 HB42 HC06  
HC32 HC34 HC42 HE02  
4J040 DM001 HD43 JA01 JA09  
JB01 JB09 LA02 LA11 QA01